

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-141654

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月28日

C 04 B 26/06
C 08 L 33/126865-4G
7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 人工大理石の製造法

⑯ 特 願 昭59-260831

⑰ 出 願 昭59(1984)12月12日

⑱ 発 明 者 印 南 英 敏 千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 平 野 弘 幸 千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖5番1 旭化成工業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

人工大理石の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 予かじめ150～210℃に加熱したヘンシエルミキサーに、水酸化アルミニウム粉末およびポリメタクリレート粉末を投入し、加熱と同時に混合を行い、ポリメタクリレート粉末と水酸化アルミニウム粉末とが一体化した、センターリング状の組成物を得、該組成物を成形型内に投入し、210℃以下の温度でプレス成形することを特徴とする人工大理石の製造法
- (2) 水酸化アルミニウム粉末が、水酸化アルミニウム粉末と有機カルボン酸を脱水条件下に加熱反応せしめて、水酸化アルミニウム粉末の表面に有機カルボン酸塩を結合させてなる活性水酸化アルミニウム粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の人工大理石の製造法

2. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水酸化アルミニウム粉末を混合したアクリル系樹脂組成物よりなる人工大理石の製造法に係るものである。

(従来の技術)

無機粉末を充填したアクリル系樹脂は、アクリル樹脂の特徴である耐水性の良さや、外観の美しさを生かして、人工大理石やレジンコンクリート等に利用されている。特に、無機粉末として水酸化アルミニウム粉末を用いたものは、水酸化アルミニウムの屈折率がアクリル系樹脂の屈折率に近似しているため、透明性と隠蔽性とを兼ねそなえた深みのある外観を与え、かつ、切断加工も容易であるため人工大理石として市広く用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、水酸化アルミニウムは、温度が200℃を超えると徐々に熱分解して、アルミナと水になるため、熱可塑性樹脂に水酸化アルミニ

特開昭61-141654 (2)

ウム粉末を配合し、加熱成形する成形法では良好な成形品が得られず、従来、水酸化アルミニウム粉末を充填した人工大理石は、低温で成形出来る注流法により成形されていた。

注流成形は、成形に要する時間が長く、また、成形結膜も汎用的でないため一部のメーカーしか製造出来ない等の問題点があつた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、これらの課題を解決すべく鋭意研究した結果、ヘンシエルミキサーを用いることにより、水酸化アルミニウムの熱分解温度よりも低い温度において均一混合、成形出来ることを見出し、本発明に至つた。

すなわち、本発明は、予かじめ150～210℃に加熱したヘンシエルミキサーに、水酸化アルミニウム粉末およびポリメチルメタクリレート粉末を投入し、加熱と同時に高速流動混合を行い、ポリメチルメタクリレート粉末と水酸化アルミニウム粉末とが一体化したシンターリング状態の組成物を得、該組成物を成形型内に投入し、210℃以

下の温度でプレス成形することを特徴とする人工大理石の製造法である。

本発明に用いられるポリメチルメタクリレート粉末とは、メチルメタクリレートのホモポリマーまたはメチルメタクリレートが70重量%以上でこれにアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他メチルメタクリレートと共重合可能なビニル系単量体を1種または2種以上共重合した重合体の重合ビーズもしくは粉砕した粉末であり、150～210℃の温度において、軟化溶融する樹脂が好ましい。また、水酸化アルミニウム粉末は、平均粒径3～80μmのものである。

本発明を実施するに当つては、まず、予かじめ150～210℃に加熱したヘンシエルミキサーに、所定量の水酸化アルミニウム粉末を投入し、ついでポリメチルメタクリレート粉末を投入し、最早くふたをした後、羽根を高速攪拌し、高速流動混合状態を得る。この状態をしばらく続けると中の混合物の温度が徐々に上昇し、ポリメチルメタクリレートの溶融温度に達すると急激に負荷(モー

ターのアンペア)が上昇し、遂には、塊状物となつてしまふ。本発明で言う、シンターリング状態の組成物とは、急激に負荷が上昇した直後において該組成物を加熱用ヘンシエルと連絡した冷却用ヘンシエルに一気に送り込み冷却して取り出した、塊状物となる前のポリメチルメタクリレート粉末と、水酸化アルミニウム粉末が一体化した粉末から粒状物の混合物である。

ここで、ヘンシエルミキサーに水酸化アルミニウム粉末を先に投入するのは、ポリメチルメタクリレート粉末を先に投入すると、ヘンシエルミキサーの壁面に接触したポリメチルメタクリレート粉末が先に溶融してしまい、壁面をよこすため、後の掃除がやつかいなためである。

得られた混合物をそのままプレス成形用金型に投入し、210℃好ましくは200℃以下の温度でプレス成形することにより人工大理石を得る。成形圧力下で混合物が流動性を示す温度以上ならばよく一般的には150℃以上である。

シンターリング状態の混合組成物は、軟化した

ポリメチルメタクリレート粉末の中に水酸化アルミニウム粉末が高速流動混合中にたゞき入れたり、あるいは壁面に付着して一体化したもので、サラサラした状態でかつ微粉末として空中に舞うこともないため、取扱いが容易で樹脂と水酸化アルミニウムの再分離もなく、プレス用金型に容易に投入出来、また、成形品も水酸化アルミニウム粉末が均一に分散した良好なものが得られる。

ヘンシエルミキサーの温度を150～210℃に限定したのは、150℃以下の温度でシンターリングが可能な樹脂では、耐熱性が不十分のため実用的でなく、210℃以上では、水酸化アルミニウムが熱分解するおそれがあるため好ましくない。

上記温度範囲で、シンターリング可能とするため、ポリメチルメタクリレートの可塑剤、例えば、ジオクチルフタレート、ジオクチルアジベート等を少量加えることも出来る。

ポリメチルメタクリレート粉末と水酸化アルミニウム粉末との配合割合は、目的によつて自由に決められるが、大理石調の外観、すなわち、若干

特開昭61-141654 (3)

透明感のある外観のものを得るためには、水酸化アルミニウム粉末を50〜90重量%配合したものが好ましい。

さらに、水酸化アルミニウム粉末と有機カルボン酸とを脱水条件下に加熱反応せしめて、水酸化アルミニウム粉末の表面に有機カルボン酸塩を結合させてなる活性水酸化アルミニウム粉末を無処理の水酸化アルミニウム粉末の代りに用いることによつて、得られた成形品の機械的強度および耐沸水性等を改良することが出来る。

本発明に使用される有機カルボン酸とは一つ以上のカルボン酸基を有する脂肪族もしくは芳香族カルボン酸置換体であつて、特に不飽和基を有する不飽和酸が有効である。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、ソルビン酸、ケイ皮酸、ビニル安息香酸、リノレン酸等であるが、高い反応速度で高収率に高活性水酸化アルミニウムを製造するためには、酸強度の高い塩類のカルボン酸化合物が特に望ましい。

また、前記有機カルボン酸の前駆体としての酸

無水物を使用して、反応中にカルボン酸に変換させても良い。これらの有機カルボン酸は単独または二種以上を併用しても良い。

活性水酸化アルミニウムを得る際のポイントは、水酸化アルミニウム粉末表面に有機カルボン酸を強固に化学結合せしめ、有機カルボン酸塩の完全被覆反応層をいかに作るかであり、このためには、実質的に液体状水分の不存在下において、粉体状態の脱水酸化アルミニウムと重合性有機酸とを液相、加熱反応させることが不可欠である。

従つて、用いる水酸化アルミニウム粉末の付着水分量は2重量%以下、有機カルボン酸の水分率5重量%以下に抑えることが好ましい。

用いる有機カルボン酸の使用量は、水酸化アルミニウム100重量部に対して0.1〜20重量部、好ましくは0.2〜5重量部が望ましい。

加熱反応温度は、室温以上用いる有機カルボン酸の分解温度以下が好ましく、一般には50〜150℃が望ましい。反応時間は、通常1〜60分、好ましくは1〜30分の範囲内である。

活性水酸化アルミニウムを得るための混合反応装置としては通常の各種混合装置が可能であるが、たとえばヘンシェルミキサー等の高速流動混合装置を用いるのが便利である。また、脱水条件下にするためには乾燥空気、減圧装置等の通常の装置を使用できる。反応接触を均一にするために有機カルボン酸の非水溶剤の添加、その他の無害な添加剤、例えば前出のポリメチルメタクリレート用の可塑剤等の混合も差し支えない。

(効果)

活性水酸化アルミニウム粉末を配合して得られたプレス成形品は、ポリメチルメタクリレートと水酸化アルミニウムとの親和性が増すため、機械的強度、耐沸水性等が改良される。

(実施例)

以下に本発明を実施例によつて説明する。

実施例1

平均粒径50 μ m、水分率0.2%の水酸化アルミニウム粉末2800g、粘度平均分子量90,000、メチルアクリレート共重合割合10重量%のポリメチ

ルメタクリレートビーズ1200gを、190℃に予熱した容量20Lのヘンシェルミキサーに投入し、3800rpmの回転数で攪拌混合した。

内容物の温度が室温から徐々に上昇するが、モーターにかかる負荷は10A以下であつた。内容物の温度が185℃を越えた時点で負荷が急に上昇し25Aを示したので排出ダンパーを開放し、下部に連絡した冷却用ヘンシェルミキサーに移送し、室温まで冷却した所で取り出した。

得られた混合物は、粒径が0.5〜7mmのサラサラした粒状物であり、粉末の飛散がほとんどないのであつた。この混合物1400gを240×240×12mmのプレス用平型に投入し、190℃でプレス成形を行つた。プレス成形は、予熱10分、ガス抜き30秒、加圧圧力10kg/cm²、加圧成形4分で行つた。

得られた成形品は、若干透明性があり白色で高硬度のある大理石調の外観を有していた。

実施例2

平均粒径50 μ m、水分率0.2%の水酸化アルミ

特開昭61-141654 (4)

ニウム粉末 2800 μ とアクリル酸 56 μ とをヘンシェルミキサーを用いて 110℃の乾燥空気を吹き込みながら、110℃で 20 分間流動混合し、反応せしめて定量的にアクリル酸活性水酸化アルミニウムを得た。反応の際、水蒸気が発生したがガス状で系外へ除去した。得られたアクリル酸活性水酸化アルミニウムは、粘着性がなく、酸臭も全くないサラサラした粉末であつた。

上記で得られた活性水酸化アルミニウム粉末 2800 μ を用いて、実施例 1 の方法に従つて成形品を得た。得られた成形品の外観は実施例 1 と変わらないが、曲げ強度、耐沸水性が表 1 に示したように改良された。

表 1

	曲げ特性		耐沸水性	
	強度	弾性率	(浸漬)	
	kg/cm ²	kg/cm ²	1 時間	5 時間
実施例 1	470	85,000	変化なし	若干白化
2	550	110,000	変化なし	変化なし